

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—146872

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 2/16  
6/16

識別記号

庁内整理番号  
6821—5H  
6821—5H

④ 公開 昭和55年(1980)11月15日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 有機電解質電池

茨木市丑寅一丁目 1 番 88 号 日立  
マクセル株式会社内

② 特 願 昭54—53721

① 出 願 人 日立マクセル株式会社

② 出 願 昭54(1979)5月1日

茨木市丑寅 1 丁目 1 番 88 号

② 発 明 者 川合徹夫

④ 代 理 人 弁理士 難波国英

明 細 書

1. 発明の名称

有機電解質電池

2. 特許請求の範囲

(1) 金属リチウムを陰極活物質とする有機電解質電池において、0.2～1.0  $\mu\text{m}$  径のガラス繊維 50～85 wt% と、ポリプロピレンまたはポリエチレンの単独繊維もしくは両者の混合繊維 50～15 wt% との混抄物にて形成されたセパレータを、陽極合剤と陰極剤との間に介装したことを特徴とする有機電解質電池。

3. 発明の詳細な説明

この発明は金属リチウムを陰極活物質とする有機電解質電池に関するものであり、その目的とするところはセパレータ中の電解液の減少ないし枯渇による内部抵抗の増加や放電反応の中断現象が抑制され、かつセパレータの破損や局所的な薄膜化による短絡が防止された上記電池を提供する点にある。

一般的に、金属リチウムを陰極活物質とする有

(1)

機電解質電池においては、金属リチウムと水や水酸基との反応を避けるために、セパレーターとして親水性を有さず金属リチウムに対する反応性を示さない材料、たとえば繊維、ポリエチレン繊維、<sup>ガラス</sup>3 字挿入ポリプロピレン繊維などを材料とする不織布が用いられている。

ところが、上記の有機電解質電池における放電反応は、リチウムイオンが陽極側に移動して陽極内で反応生成物を生じる反応、たとえば  $\text{Li} / \text{MnO}_2$  系電池では陽極内で  $\text{MnOOLi}$  を生じる反応であるとされており、放電反応の進行と共に陽極合剤が膨潤していくことが判明している。そして従来の電池では、陽極合剤の膨潤にともなつて合剤中に電解液が吸収され、セパレータ中の電解液量が著しく減少してついには枯渇し、それによつて内部抵抗の増大による放電圧の低下や、液絡が断たれることによる放電反応の中断といった現象が生起する。これを避けるために、陽極合剤の膨潤を阻止することは電池構成自体の抜本的な改革が必要となるので極めて困難であり、また電解液量

(2)

を増大させることも電池の容量と性能維持の点からおのずと限界がある。

この発明者は、陽極合剤が膨潤してもセパレータの保液性が充分であれば上記の現象を防止することに着目して研究を重ねた結果、 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$  径のガラス繊維がセパレータ材料としての充分な保液性を具備するという知見を得た。しかしながら、ガラス繊維は伸長性に乏しく、上記のガラス繊維のみを材料とするセパレータでは、陽極合剤の膨潤に伴って変形を生じた場合に破れたり、局部的に薄くなつて短絡の原因となる恐れがある。特にボタン型電池と称されるような、セパレータの周辺部をガスケットと陽極剤との間で挟圧して固定する形式の電池においては、陽極合剤は膨潤によつて中央部が盛り上がるような変形を呈するが、この変形に対してセパレータの伸びが対応できず、上記の破損や薄膜化を生じ易くなる。

この発明は、 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$  径のガラス繊維 50～85 wt% と、ポリプロピレンまたはポリエチレンの単独繊維もしくは両者の混合繊維 50～15

(3)

wt% との混抄物にて形成されたセパレータが、充分な保液性を示すと共に陽極合剤の変形に対応し得る伸長性を有することを突明して到達したものであり、金属リチウムを陰極活物質とする有機電解質電池において、上記のセパレータを陽極合剤と陰極剤との間に介装したことを特徴とする。

下記の第1表はガラス繊維(G)とポリプロピレン繊維(P)との混抄比率の異なる不織布にて形成した各々のセパレータ(直径11mm、厚み0.35mm)について、保液率と伸び率を測定した結果を示す。保液率は、各々のセパレータを過塩素酸リチウム( $1.0 \text{ mole/l}$ )含有炭酸プロピレン電解液に浸漬して取り出し後、液滴の落下が停止した時点の吸液量を基準とし、遠心分離(500rpm、3分間)後の残存液比率にて示した。また伸び率はオートグラフ(S-500型島津製作所)を使用し、伸びた長さ/元の長さ $\times 100$ にて示した。なお、ガラス繊維(G)は繊維径 $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ のものを、ポリプロピレン繊維(P)は同 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ のものを使用した。

(4)

第1表

セパレータ	混抄重量比 G:P	保液率 (%)	伸び率 (%)
a	0:100	30	80
b	25:75	40	76
c	50:50	60	63
d	70:30	70	50
e	85:15	76	35
f	90:10	81	7
h	100:0	85	3

上表より、この発明の電池に使用するセパレータ c、d および e が良好な保液性と伸長性を有するが、ガラス繊維の比率がより低いセパレータ a および b では保液性が不充分であり、逆にポリプロピレン繊維の比率がより低いセパレータ f および h では伸長性が大きく不足することがわかる。なお上記のポリプロピレン繊維の代わりにポリエチレン繊維またはポリプロピレン-ポリエチレン混合繊維を用いた場合でも同様な結果が得られて

(5)

いる。

混抄成分のガラス繊維は既述のように、繊維径 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$  のものであるが、繊維径がより大きなものでは保液性が著しく低下し、より小さいものでは強度的に難があり、かつ製造面から大量入手が困難である。また、他方の成分であるポリプロピレンまたはポリエチレンの単独繊維もしくは両者の混合繊維は、ガラス繊維との混抄適性および保液性の補助効果からすれば、繊維径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$  のものが最も望ましい。

第1図は、この発明の電池の構成例を示し、ステンレス、ニッケル、ニッケル-ステンレス-ニッケルなどの金属板からなる陽極缶1の底部に、二酸化マンガン、酸化銅などの酸化物、硫化第一鉄などの硫化物、フッ化炭素などのハロゲン化物、あるいはクロム酸銀などの陽極活物質を主成分とする陽極合剤2が収納されている。陰極端子板3は環状ガスケット4を介して陽極缶1に嵌合し、その内部に金属リチウムを主成分とする陰極活物質を含む陰極剤5が内填されている。炭酸プロピ

(6)

レン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどに過塩素酸リチウムもしくはホウフツ化リチウムを含有させた有機電解液は、その大部分が陰極側に、一部が陽極側に注入されている。陽極合剤2と陰極剤5との間は、0.2～1.0  $\mu\text{m}$  径のガラス繊維50～85 wt% と、ポリプロピレンまたはポリエチレンの単独繊維もしくは両者の混合繊維50～15 wt% との混抄不織布にて形成されたセパレータ6が配置され、このセパレータ6の周辺部はガスケット4と陽極合剤2との間で挟圧して固定されている。

上記構成の電池においては、第2図で示すように、放電反応の末期に至つて陽極合剤2の中央部7が膨潤によつて大きく盛り上がるような変形をきたしても、セパレータ2はその伸張性によつて破損や局所的な薄膜化を生じず、かつ良好な保液性によつて電解液の減少が抑制される。

#### <電池特性試験>

前記第1表に記載したセパレータを用いて第1図の構造の電池を作成し、放電終了後の平均陽極

(7)

利用率および短絡事故発生頻度を測定した。結果を第2表に示す。使用した電池各部の詳細ならびに測定条件は次の通りである。

陽極合剤…二酸化マンガ200 mgと黒鉛粉末20 mgとの混合物を、テフロンをバインダーとして直径10 mm、厚さ1.0 mmにプレス成形したもの。

陰極剤…金属リチウム円板20 mg

電解液…1.0 mole/lの過塩素酸リチウムを含有する炭酸プロピレン-1,2-ジメトキシエタン混合溶媒(混合比30:70)を陽極側に10  $\mu\text{l}$  陰極側に30  $\mu\text{l}$ 。

セパレータ…第1表に記載のもの。

測定条件…20℃、外部負荷20 K $\Omega$ の連続放電。

(8)

第2表

電池	セパレータ (第1表)	陽極利用率 (%)	短絡事故 (個数/50個)
A	a	60	0
B	b	67	0
C	c	80	0
D	d	84	0
E	e	91	0
F	f	90	3
H	h	95	8

第2表より、電池AおよびBでは陽極利用率の低いところで放電が終了し、また電池FおよびHでは短絡事故の発生頻度が非常に高いのに対して、この発明の電池C、DおよびEでは短絡事故が少なく、かつ陽極利用率の高いところまで放電が持続することが明らかである。

#### 4.図面の簡単な説明

第1図はこの発明の電池の構成例を示す断面図、第2図は第1図の電池の放電末期の状態を示す部

(9)

分断面側面図である。

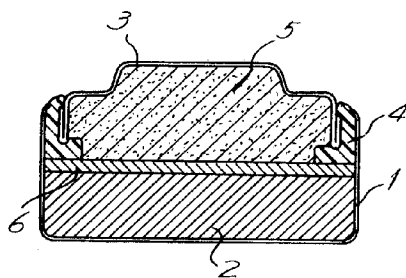
2…陽極合剤、5…陰極剤、6…セパレータ。

特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 難波 国 英

(10)

第 1 図



第 2 図

